

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift  
⑪ DE 37 30504 C 1

②1 Aktenzeichen: P 37 30 504.2-44  
②2 Anmeldetag: 11. 9. 87  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 16. 3. 89

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C 08 G 69/36**  
C 09 J 3/16  
D 06 M 17/00  
C 09 J 5/06  
// C 08 G 69/14,69/26

DE 37 30504 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Deutsche Atochem Werke GmbH, 5300 Bonn, DE

⑦4 Vertreter:

Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;  
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,  
4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:

Jong, Eduard de, Ing.(grad.), 5210 Troisdorf, DE;  
Hapelt, Karl Heinz, Dipl.-Ing., 5300 Bonn, DE; Knipf,  
Helmut, 5353 Mechernich, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 23 24 160  
DE-PS 23 24 159  
DE-OS 33 15 529  
DE-OS 32 48 776  
DE-OS 25 09 791  
DE-OS 25 09 736  
DE-OS 23 61 486  
DE-OS 15 94 233

⑤4 Copolyamide enthaltend Caprolactam und Laurinlactam, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum Heißsiegeln von Textilien

Diese Erfindung betrifft Copolyamide, die Caprolactam und Laurinlactam als Grundbausteine und als weiteren Grundbaustein ein Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer Dicarbonsäure enthalten, wobei es sich bei der Dicarbonsäure um C<sub>6-13</sub>-Dicarbonsäuren handelt, wobei die Grundbausteine in folgenden Anteilen im Copolymerisat einpolymerisiert sind:

Caprolactam 10 bis 50 Gew.-%

Laurinlactam 20 bis 70 Gew.-%

Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und C<sub>6-13</sub>-Dicarbonsäuren 10 bis 40 Gew.-%  
sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Heißsiegeln von Textilien.

DE 37 30504 C 1

## Patentansprüche

1. Copolyamide enthaltend Caprolactam und Laurinlactam als Grundbausteine, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Grundbaustein ein Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer Dicarbonsäure enthält, wobei es sich bei der Dicarbonsäure um  $C_6-13$  Dicarbonsäuren handelt, wobei die Grundbausteine in folgenden Anteilen im Copolymerisat einpolymerisiert sind:

Caprolactam	10 bis 50 Gew.-%
Laurinlactam	20 bis 70 Gew.-%
Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und $C_6-13$ Dicarbonsäuren	10 bis 40 Gew.-%

2. Copolyamide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundbausteine in folgenden Anteilen im Copolymerisat einpolymerisiert sind:

Caprolactam	20 bis 40 Gew.-%
Laurinlactam	30 bis 70 Gew.-%
Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und $C_6-13$ Dicarbonsäuren	15 bis 35 Gew.-%

3. Verfahren zur Herstellung von Copolyamiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundbausteine in den Mengenverhältnissen nach Anspruch 1 unter Druck und erhöhter Temperatur in an sich bekannter Weise polymerisiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundbausteine in den Mengenverhältnissen nach Anspruch 2 polymerisiert werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Temperatur von 250 bis 350°C und einem Druck von 5 bis 50 bar durchgeführt wird.

6. Verwendung von Copolyamiden nach den Ansprüchen 1 und 2 zum Heißsiegeln von Textilien.

7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die Copolymeren in Form von Dispersionen vorliegen.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Copolyamide, enthaltend Caprolactam, Laurinlactam und ein Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und  $C_6-13$  Dicarbonsäuren ein Verfahren zur Herstellung dieser Copolyamide und deren Verwendung zum Heißsiegeln.

Heißschmelzkleber für den textilen Bereich auf der Basis von laurinlactamhaltigen Copolyamiden sind seit langem bekannt und auf dem Markt erhältlich. So beinhaltet DE-PS 12 53 449 die Verwendung von Copolyamidfolien, die 20 bis 80 Gew.-% Laurinlactam und entsprechend 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer anderer Polyamide enthalten, zum Heißsiegeln von Textilien bei Temperaturen von 110 bis 190°C. Die Copolyamide lassen sich z. B. in Form von Pulvern und Dispersionen zum Heißsiegeln von Textilien verwenden (DE-OS 15 94 233).

Zur Verbesserung der Wasch- und chemischen Reinigungsbeständigkeit wurden chronologisch nachfolgende Patentanmeldungen in Hinsicht auf ihre Zusammensetzung geändert. So beschreibt die DE-AS 19 39 758 Schmelzkleber auf der Basis von Copolyamiden mit verzweigt-kettigen Diaminen als Bausteinen, die eine verbesserte Beständigkeit der Klebung während des Waschvorgangs aufweisen. Weitere Copolyamide werden in der DE-OS 30 05 939 beschrieben, wobei es sich hier um verzweigte  $C_{10}$ -Diamine handelt wie z. B. das 5-Methylnonamethylendiamin. Der Nachteil bei der Verwendung dieser Schmelzkleber liegt jedoch darin, daß sie bei höheren Temperaturen fixiert werden müssen. Diese nachteilige Eigenschaft wurde durch Verwendung von niedrig schmelzenden Copolyamiden vermindert (DE-PS 23 24 160, DE-PS 23 24 159). Der niedrigere Schmelzpunkt führt jedoch zu einer verringerten Beständigkeit gegenüber Heißwasser während des Waschvorgangs und zur Verringerung der Beständigkeit gegenüber den bei der chemischen Reinigung verwendeten Lösungsmitteln.

In den meisten Fällen werden die zu verklebenden Textilien mit Beschichtungsmitteln versehen, die dem Gewebe beispielsweise eine bessere Griffigkeit geben oder sie wasserabstoßend machen. Letztere Eigenschaft wird durch Silikonisieren des Gewebes erreicht. Diese Art der Beschichtung hat jedoch eine Verringerung der Hafteigenschaften der verwendeten Copolyamide auf dem beschichteten Gewebe zur Folge. Versuche zur Verbesserung der Haftung auf silikonisierten Stoffen wurden in DE-AS 29 20 416 und DE-OS 32 48 776 veröffentlicht. DE-29 20 416 beschreibt einen pulverförmig einsetzbaren Schmelzkleber zum Heißsiegeln von Textilien, der aus einem Gemisch von ausgewählten Copolyamiden mit höherem und niedrigerem Schmelzpunkt in bestimmten Anteilen besteht. In DE-OS 32 48 776 werden neben Lactamen  $C_6-C_{12}$ -Dicarbonsäuren und aliphatische  $C_6-C_{12}$ -Diamine verwendet, wobei mindestens 30 Gew.-% dieser Diamine aus einfach verzweigten aliphatischen Diaminen mit 6 Kohlenstoffatomen bestehen. In der DE-OS 25-09-736 werden Schmelzkleber zum Heißsiegeln von Textilien offenbart, die aus  $\epsilon$ -Caprolactam und einem Addukt aus Adipinsäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure mit einem verzweigten  $C_2-C_{23}$ -Diamin bestehen.

Die Verwendung von Copolyamiden aus Caprolactam, Laurinlactam und äquimolaren Mengen von Hexamethylendiamin und dimerisierter Fettsäure mit einem Gehalt von dimeren Fettsäuren aus Monocarbonsäuren, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen, gegebenenfalls im Gemisch mit Monocarbonsäuren und trimeren Car-

bonsäuren, zum Heißsiegeln von Textilien offenbart die DE-OS 33 15 529.

In DE-OS 25 09 791 sind Copolyamide beschrieben, die neben Lactamen aus mindestens zwei verschiedenen Dicarbonsäuren und Diaminen bestehen und die aufgrund ihrer Hafteigenschaften auf nicht-plastischen Werkstoffen, insbesondere zur Kantenumklebung in der Möbelindustrie verwendet werden. Die Verwendung von Schmelzklebern aus einem Polyamidharz aus polymerer Fettsäure, einer Co-Dicarbonsäure, Ethylendiamin und Piperazin sowie anorganischen Füllstoffen beschreibt die DE-OS 23 61 486. Das Problem der verschlechterten Hafteigenschaften der Copolyamide auf silikonisierten und anders beschichteten Stoffen war bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen Textilheißschmelzkleber bereitzustellen, der gute Haftfestigkeiten bei Naßwäsche und chemischer Reinigung bei niedrigen Auftragsgewichten und niedrigem Bügelplateau ermöglicht. Hierbei wird durch ein niedriges Auftragsgewicht und niedriges Bügelplateau die Anzahl der möglichen Stoffe, die miteinander verklebt werden können, enorm vergrößert, da sich dadurch auch hitze- und druckempfindliche Materialien verarbeiten lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Copolymerisate enthaltend Caprolactam und Laurinlactam als Grundbausteine, zusätzlich als weiteren Grundbaustein ein Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und einer Dicarbonsäure, wobei es sich bei der Dicarbonsäure um C<sub>6-13</sub> Dicarbonsäuren handelt, wobei die Grundbausteine in folgenden Anteilen im Copolymerisat einpolymerisiert sind:

Caprolactam	10 bis 50 Gew.-%	
Laurinlactam	20 bis 70 Gew.-%	20
Addukt aus äquimolaren Mengen Piperazin und C <sub>6-13</sub> Dicarbonsäuren	10 bis 40 Gew.-%	

Die vorstehend definierten Copolyamide werden zum Heißsiegeln verwendet. Überraschend wurde gefunden, daß die Copolyamide gemäß der vorliegenden Erfindung einen niedrigen Schmelzpunkt von 105 bis 120°C, eine außerordentlich gute Klebkraft und eine gute Wasch- und chemische Reinigungsbeständigkeit besitzen. Die Verarbeitung der Produkte gemäß der vorliegenden Erfindung kann bei einer niedrigeren Bügeltemperatur und bei niedrigerem Auftragsgewicht durchgeführt werden als von den Schmelzbereichen zu erwarten war.

Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung sind solche Copolyamide, deren Bausteine in den folgenden Anteilen im Copolyamid einpolymerisiert sind:

Caprolactam	20 bis 40 Gew.-%	
Laurinlactam	30 bis 70 Gew.-%	
äquimolare Mengen Piperazin und Dicarbonsäuren mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen	15 bis 35 Gew.-%	35

Bevorzugt sind aliphatische Dicarbonsäuren.

Die Herstellung der Copolyamide erfolgt gemäß der Erfindung in an sich bekannter Weise. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen von 250 bis 350°C und bei Drücken von etwa 5 bis 50 bar gearbeitet. Unter diesen Bedingungen wird mehrere Stunden lang polymerisiert. Anschließend wird noch einige Stunden lang nachkondensiert. Es werden die üblichen für die Polymerisation von Laurinlactam bekannten Katalysatoren, Kettenabbrecher und/oder sonstigen Zusätzen sowie Verfahrensbedingungen angewandt. Insbesondere wird zweckmäßig unter Luftabschluß, d. h. unter einer inerten Gasatmosphäre gearbeitet.

Überraschenderweise zeigte die textiltechnologische Untersuchung der erfindungsgemäßen Copolyamide weiterhin, daß trotz der niedrigen Siegeltemperatur an der Klebestelle nach fünfmaligem Waschen keine Blasenbildung wie bei den entsprechend durchgeführten Vergleichsversuchen zu beobachten war. Demhingegen wurde auch bei erhöhter Siegeltemperatur kein Rückschlag des erfindungsgemäß verwendeten Copolyamid-Heißschmelzklebers festgestellt. Gleichzeitig wurde nur eine geringe oder gar keine Abnahme der Schälfeigenschaft nach fünfmaligem Waschen und fünfmaliger chemischer Reinigung im Gegensatz zu den Ergebnissen der Vergleichsversuche festgestellt.

Mit Hilfe der Copolyamide gemäß der Erfindung lassen sich Textilien vielfältiger Art, besonders vorteilhaft temperaturempfindliche Textilien mit Textilien gleicher oder verschiedener Art verkleben. Zwischen die zu verklebenden Flächen wird ein Copolyamid gemäß der Erfindung in Form eines Pulvers oder einer Dispersion gegeben. Anschließend werden die Textilien mit dem Copolyamid gemäß der Erfindung unter Anwendung von erhöhter Temperatur verpreßt. Die Preßtemperatur richtet sich in erster Linie nach der Temperaturempfindlichkeit des Substrats. Da die Copolyamide gemäß der Erfindung schon bei sehr niedrigen Temperaturen ab etwa 100°C eine vorzügliche Klebkraft entwickeln, können sehr niedrige Siegeltemperaturen angewendet werden, die nur geringfügig höher als die Temperaturen des Schmelzbereichs sein brauchen. Beim Erkalten auf Raumtemperatur tritt Verfestigung unter Verbindung der verklebten Textilien ein.

Die Copolyamide gemäß der Erfindung können in Form von Pulvern z. B. mit in der Beschichtungsindustrie üblichen Pulverauftragmaschinen oder in Form von Heißsiegeldispersionen über das Pastenpunktverfahren auf zu verklebende Textilien aufgebracht werden. Dabei ist es auch möglich, nur ausgewählte Flächenbereiche der Textilien mit dem Copolyamidpulver gemäß der Erfindung zu versehen. Beispiele für zu verklebende Textilmaterialien sind Naturstoffe wie Wolle, Seide und Baumwolle, bzw. Kunststoffe wie Polyester und Polyamide und diese enthaltenden Textilmischgewebe.

Die Verwendung der Copolyamide gemäß der Erfindung zum Heißsiegeln von Textilien erfolgt vorzugsweise in Form von Dispersionen. Solche — im wesentlichen wäßrige — Dispersionen sind auf dem Gebiet der Textil-Heißschmelzkleber allgemein bekannt, vergleiche DE-B 24 07 505 und die darin als Stand der Technik

genannten Druckschriften.

### Beispiel 1

5 Ein statistisches Copolyamid wurde durch hydrolytische Polykondensation folgender Monomerbausteine synthetisiert:

- 25 Gewichtsteile Caprolactam
- 50 Gewichtsteile Laurinlactam
- 10 25 Gewichtsteile äquimolare Mengen Piperazin und Decandicarbonsäure.

Das erhaltene Produkt wurde auf einer handelsüblichen Kaltmahanlage vermahlen und anschließend mittels einer Luftstrahlsiebanlage in die Kornfraktion 0 bis 80 µm und 80 bis 200 µm getrennt. Die Fraktion 80 bis 200 µm wurde über das Pulverpunktverfahren appliziert und ein damit verklebtes Gewebe, das aus einem Polyamid/Viskose-Vlies als Einlage und einem Baumwolle/Polyester (65/35) Gewebe als Oberstoff hergestellt worden war, textiltechnologisch untersucht.

Die Fraktion 0 bis 80 µm wurde zur Herstellung einer Heißsiegeldispersion in der folgenden Zusammensetzung verwandt, die nach dem Pastenpunktverfahren zum Verkleben eines PES/Viskose(50/50)-Vlieses als Einlage und einem leichten Blusenstoff (100% PES) als Oberstoff appliziert wurde. Dieses Gewebe wurde anschließend textiltechnologisch untersucht.

Die Heißsiegeldispersion wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

- 22 kg Dispergiermittel
- 10,3 kg Weichmacher; Ketjenflex 9 (Toluolsulfonamin)
- 25 1 kg Füllmittel; Kreide
- 1 kg Entschäumer; Entschäumer DNE (Bayer); Fettsäureestermischung mit höheren Kohlenwasserstoffen und Carbonsäuresalzen
- 30 kg Wasser
- 31 kg Copolyamidpulver 0 bis 80 µm
- 30 20 kg Verdicker; Polyox-WSR-Coagulant/Isopropanol/Wasser
- 1 kg Verdicker (Tixotropiermittel); Rohagit SD 15 (Acrylat)

Das oben erwähnte Dispergiermittel wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

- 35 23,1 kg Hoechstwachs S (siehe DE-B 24 07 505, Spalte 5, Zeile 56ff).
- 11,2 kg Collaral VL (10%ige amoniakalisch eingestellte Lösung einer polymeren Acrylsäure, im Handel erhältlich).
- 61,6 kg Wasser
- 40 4,1 kg Triäthanolamin

Es werden die folgenden textiltechnologischen Untersuchungen durchgeführt: Bestimmung der Reißfestigkeit nach DIN 54 310, nach 24 h Lagerung in Normklima (NRF), nach 5maliger Wäsche, und nach 5maliger chemischer Reinigung.

Die Ergebnisse der textiltechnologischen Untersuchung sind in Tabelle 1 aufgeführt, die sich an die Beispiele und die Vergleichsversuche anschließt.

### Beispiel 2

50 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Copolyamid aus

- 30 Gewichtsteilen Caprolactam
- 50 Gewichtsteilen Laurinlactam
- 55 20 Gewichtsteilen äquimolaren Mengen Piperazin und Decandicarbonsäuren

synthetisiert, vermahlen, als Dispersion appliziert und anschließend textiltechnologisch untersucht. Die ermittelten Daten sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

### Vergleichsbeispiel 1

60 Gemäß der Lehre aus DE-OS 25 09 791 wurde das dort in Beispiel 2 beschriebene Copolyamid aus

- 30 Gew.-% Caprolactam
- 65 40 Gew.-% Piperazin/Decandicarbonsäure
- 30 Gew.-% Piperazin/Adipinsäure

synthetisiert und wie in Beispiel 1 vermahlen, als Dispersion appliziert und textiltechnologisch untersucht. Die

## PS 37 30 504

ermittelten Werte finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

### Vergleichsbeispiel 2

Gemäß der Lehre aus DE-OS 32 48 776 wurde das dort im Beispiel 1 beschriebene Copolyamid aus: 5  
40 Gewichtsteilen Laurinlactam  
30 Gewichtsteilen Caprolactam  
30 Gewichtsteilen äquimolare Mengen 2-Methylpentamethylendiamin und Decandicarbonsäure  
synthetisiert und wie in Beispiel 1 vermahlen, als Dispersion appliziert und textiltechnologisch untersucht. 10  
Die ermittelten Werte finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1.

### Vergleichsbeispiel 3

Handelsüblicher Textilheißschmelzkleber Platamid H 005 der Firma Deutsche ATOCHEM Werke GmbH 15  
wurde wie in Beispiel 1 als Dispersion appliziert und textiltechnologisch untersucht.  
Die ermittelten Werte finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1.  
Die Bezeichnung "S-Wachs" ist die Abkürzung für "Säurewachs". Die S-Wachse, wie das oben erwähnte  
Hoechst-Wachs S erhält man dadurch, daß rohes Montanwachs durch Extraktion weitgehend von dem Harzan-  
teil befreit und das entharzte Wachs dann z. B. mit Chromschwefelsäure oxidiert wird. Die Wachse vom S-Typ 20  
enthalten durchschnittlich etwa 80% freie Wachssäuren mit 21 bis 34, überwiegend 26 bis 30 C-Atomen, etwa  
20% Wachsester (Wachsalkohol-Wachssäure-Ester), bis zu etwa 20% Dicarbonsäureestern, bis zu etwa 5%  
Dicarbonsäureester und etwa 5 bis 10% unverseifbare Bestandteile.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Siegel- temp. (°C)	Beispiel 1			Beispiel 2			Vergleich 1			Vergleich 2			Vergleich 3			
	Pulver	Disp.	N/5 cm	Pulver	Disp.	N/5 cm	Pulver	Disp.	N/5 cm	Pulver	Disp.	N/5 cm	Pulver	Disp.	N/5 cm	
	N/5 cm RS	N/5 cm	N/5 cm RS	N/5 cm RS	N/5 cm	N/5 cm	N/5 cm RS	N/5 cm	N/5 cm RS	N/5 cm RS	N/5 cm	N/5 cm RS	N/5 cm RS	N/5 cm	N/5 cm	
NRF	110	11	0	4	11	0	5	6	0-1	0	8	0-1	2,5	5	0-1	0
	120	11	0	6	10,5	0	6	9	0-1	2	11	0-1	3,5	8	0-1	3
	130	12	0	6,5	12	0	6,5	10	0-1	3	10,5	0-1	3,5	10	0-1	3
	140	15	0	Spaltung	13,5	0	Spaltung	14	1	3	13,5	0-1	5,5	12	1	4,5
	150	16,5	0	—	13,5	0	—	16	1	—	15	0-1	—	14	1	4,5
	160	19	0	—	15	0	—	16	1	—	18	0-1	—	17	1	6
5 Wäschen bei 60°C	110	9	3	3	9	9	4	5**)	0	7**)	1,5	0	0	0	0	0
	120	9,5	3	3	9	9	4,5	6**)	1	8*)	2,5	3**)	2,0	3**)	2,0	2,5
	130	12	3,5	3,5	10,5	10,5	4,5	7*)	1,5	10,5*)	3,5	7*)	2,5	7*)	2,5	4
	140	13,5	6	6	13,5	13,5	6,5	10,5	2,5	13	4,5	10	4	10	4	5
	150	15	—	—	13,5	13,5	—	13	—	13	—	12	5	12	5	4,5
	160	15,5	—	—	15	15	—	15	—	14	—	15	4,5	15	4,5	0
Chem. Reinigung	110	9	3	3	9	9	4,5	2,5**)	0	6	1,5	0	0	0	0	1,9
	120	9	3,5	3,5	9	9	4,5	3	1,5	8	2,5	4	3,7	6	4,8	5
	130	9,5	5	5	9,5	9,5	5,5	4,3	1,5	10	3,0	10,5	5	13,5	5	5,5
	140	11	5	5	12	12	6,5	7,5	2,0	11	3,5	10,5	5	15,5	5,5	5,5
	150	12	—	—	14	14	—	9	—	12	—	13,5	5	15,5	5,5	5,5
	160	13,5	—	—	14,5	14,5	—	9	—	13	—	15,5	5,5	15,5	5,5	5,5

Erklärung: 4565 = PA/Viskose-Vlies  
HAKA = Baumwolle/Polyester 65/35  
BFF A 300 = Vlies PES/Viskose 50/50  
Bluse = leichter Blusenstoff  
RS = Rückschlag  
Spaltung = Vliesspaltung  
\*\*) = deutliche Blasenbildung  
\*) = mittlere Blasenbildung

## PS 37 30 504

Unter Rückschlag ist dabei das Eindringen des Klebers in den Einlagestoff bis zur Rückseite zu verstehen, welches zur Griffverschlechterung des Verbundes und zum Ankleben der Einlagerückseite an das Fixierwerkzeug führen kann. Der Beurteilungsmaßstab ist wie folgt:

- 5 0 = kein Rückschlag
- 0-1 = wenig Rückschlag
- 1 = Rückschlag
- 2 = deutlicher Rückschlag

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65